

## (書誌+要約+請求の範囲)

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公表特許公報(A)  
(11)【公表番号】特表2001-504760(P2001-504760A)  
(43)【公表日】平成13年4月10日(2001. 4. 10)  
(54)【発明の名称】鉛を含まないはんだ  
(51)【国際特許分類第7版】

【添付書類】

15  69

B23K 35/26 310  
H05K 3/34 512

## 【FI】

B23K 35/26 310 A  
H05K 3/34 512 C

## 【審査請求】有

## 【予備審査請求】有

## 【全頁数】24

- (21)【出願番号】特願平10-534831  
(86)(22)【出願日】平成10年2月3日(1998. 2. 3)  
(85)【翻訳文提出日】平成11年8月9日(1999. 8. 9)  
(86)【国際出願番号】PCT/US98/02022  
(87)【国際公開番号】WO98/34755  
(87)【国際公開日】平成10年8月13日(1998. 8. 13)  
(31)【優先権主張番号】08/796, 471  
(32)【優先日】平成9年2月10日(1997. 2. 10)  
(33)【優先権主張国】米国(US)  
(81)【指定国】EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, G M, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), A L, AM, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, ES, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, L K, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, U Z, VN  
(71)【出願人】  
【氏名又は名称】アイオワ ステイト ユニヴァーシティリサーチ ファウンデーション、インク。  
【住所又は居所】アメリカ合衆国 50011-2131 アイオワ州 アムスラブ オブ メカニクス 310 番地  
(72)【発明者】  
【氏名】アンダーソン アイヴァー イー。  
【住所又は居所】アメリカ合衆国 50010 アイオワ州 アムス オーチャードドライブ 1215番地  
(72)【発明者】  
【氏名】タブストラ ロバート エル。  
【住所又は居所】アメリカ合衆国 50010 アイオワ州 アムス エリイ サークル 503番地  
(74)【代理人】  
【弁理士】  
【氏名又は名称】西郷 義美

## (57)【要約】

Sn-Ag-Cu共晶合金を、1種以上の低含量で低コストの合金添加物で改良して、はんだ付け性を低下することなくマイクロ組織高温安定性、及び熱的-機械的疲労強度を向上させる。約1重量%

(重量%)を超えない合計量の目的に沿った、第4又は第5の元素添加物を三元共晶の、Sn-4.7%Ag-1.7%Cu(重量%)を主成分とするSn-Ag-Cu共晶はんだ合金に加え、はんだと母材との金属間界面の改良剤としてNi、Fe及び同様な作用をする元素から成る群から選び、はんだ継手のマイクロ組織の高温安定性及びはんだ継手の熱的・機械的疲労強度を向上させる。

【特許請求の範囲】

1. 約217℃の共晶熔融温度を有する、重量%で、約93.6重量%のSn-約4.7重量%のAg-約1.7重量%のCuから実質的に成る共晶組成物及びその変形体から実質的に成る鉛を含まないはんだであって、Sn、Ag、及びCuの各濃度が前記共晶組成物から逸脱して前記共晶熔融温度より約15℃を超えない制御された熔融温度範囲を発現する鉛を含まないはんだにおいて、前記はんだと母材との間の金属間界面を改良してはんだ継手強度を向上するのに有効な量で前記はんだ合金の中に存在する、Ni、Fe、Co及び同様な作用をする元素から実質的に成る群から選ばれる添加元素を含むことを特徴とする鉛を含まないはんだ。
2. 前記添加元素は、前記はんだと前記母材との間のファセット型Cu-Sn金属間界面の量を減らすのに有効な量で存在することを特徴とする請求項1に記載の鉛を含まないはんだ。
3. 重量%で、約3.5ないし約7.7重量%のAg、約1.0ないし約4.0重量%のCu、約0.5重量%を超えない個々の量の、又は約1.0重量%を超えない合計量の、Ni、Fe、Co及び同様な作用をする元素の1種以上の意図的な添加物、並びにSnから実質的に成る残部、から実質的に成ることを特徴とする請求項1に記載の鉛を含まないはんだ。
4. 前記Snは、前記合金の少なくとも約89重量%のSnの量で存在することを特徴とする請求項3に記載の鉛を含まないはんだ。
5.  $Ag/(Cu+X)$ の比、式中、 $X=Ni, Fe, Co$ 及び同様な作用をする添加元素、が約3ないし1であることを特徴とする請求項1に記載の鉛を含まないはんだ。
6. 重量%で、約4.0ないし約3.0重量%のAg、約4.0ないし約0.5重量%のCu、約0.5重量%を超えない個々の量の、又は約1.0重量%を超えない合計量の、Ni、Fe、Co及び同様な作用をする元素の1種以上の意図的な添加物、並びにSnから実質的に成る残部、から実質的に成ることを特徴とする請求項1に記載の鉛を含まないはんだ。
7. 前記Snは、前記合金の少なくとも約89重量%のSnの量で存在することを特徴とする請求項6に記載の鉛を含まないはんだ。
8.  $Ag/(Cu+X)$ の比、式中、 $X=Ni, Fe, Co$ 及び同様な作用をする添加元素、が約3ないし1であることを特徴とする請求項6に記載の鉛を含まないはんだ。
9. 約217℃の共晶熔融温度を有する、重量%で、約93.6重量%のSn-約4.7重量%のAg-約1.7重量%のCuから実質的に成る共晶組成物及びその変形体から実質的に成るはんだ継手であって、Sn、Ag、及びCuの各濃度が前記共晶組成物から逸脱して前記共晶熔融温度より約15℃を超えない制御された熔融温度範囲を発現する前記はんだ継手において、前記はんだと母材との間の金属間界面を改良してはんだ継手強度を向上するのに有効な量で前記はんだ合金の中に存在する、Ni、Fe、Co及び同様な作用をする元素から実質的に成る群から選ばれる添加元素を含むことを特徴とするはんだ継手。
10. 前記添加元素は、前記はんだと前記部材との間のファセット型Cu-Sn金属間界面の量を減らすのに有効な量で存在することを特徴とする請求項9に記載のはんだ継手。
11. 約217℃の共晶熔融温度を有する、重量%で、約93.6重量%のSn-約4.7重量%のAg-約1.7重量%のCuから実質的に成る共晶組成物及びその変形体から実質的に成るPbを含まないはんだであって、Sn、Ag、及びCuの各濃度が前記共晶組成物から逸脱して前記共晶熔融温度より約15℃を超えない制御された熔融温度範囲を発現する前記Pbを含まない溶融はんだを凝固することによる部材用のはんだ付け方法において、前記はんだと母材との間の金属間界面を改良してはんだ継手強度を向上するのに有効な量で前記はんだ合金の中に存在する、Ni、Fe、Co及び同様な作用をする元素から実質的に成る群から選ばれる添加元素を含むことを特徴とする前記溶融はんだである、鉛を含まないはんだを凝固することによる部材用のはんだ付け方法。
12. 重量%で、約3.5ないし約7.7重量%のAg、約1.0ないし約4.0重量%のCu、約0.5重量%を超えない個々の量の、又は約1.0重量%を超えない合計量の、Ni、Fe、Co及び同様な作用をする元素の1種以上の意図的な添加物、並びにSnから実質的に成る残部、から実質的に成ることを特徴とする請求項11に記載のはんだ付け方法。

13. 前記Snは、前記合金の少なくとも約89重量%のSnの量で存在することを特徴とする請求項12に記載のはんだ付け方法。
14.  $Ag/(Cu+X)$ の比、式中、 $X=Ni, Fe$ 及び同様な作用をする添加元素、が約3ないし1であることを特徴とする請求項12に記載のはんだ付け方法。
15. 重量%で、約4. 0ないし約3. 0重量%のAg、約4. 0ないし約0. 5重量%のCu、約0. 5重量%を超えない個々の量の、又は約1. 0重量%を超えない合計量の、Ni、Fe、Co及び同様な作用をする元素の1種以上の意図的な添加物、並びにSnから実質的に成る残部、から実質的に成ることを特徴とする請求項11に記載のはんだ付け方法。
16. 前記Snは、前記合金の少なくとも約89重量%のSnの量で存在することを特徴とする請求項15に記載のはんだ付け方法。
17.  $Ag/(Cu+X)$ の比、式中、 $X=Ni, Fe, Co$ 及び同様な作用をする添加元素、が約3ないし1であることを特徴とする請求項15に記載のはんだ付け方法。
18. 前記添加元素は、前記はんだと前記母材との間のファセット型Cu-Sn金属間界面の量を減らすのに有効な量で存在することを特徴とする請求項11に記載のはんだ付け方法。
19. 前記溶融、はんだが銅の電気部品と接触して凝固されることを特徴とする請求項11に記載のはんだ付け方法。

## 詳細な説明

## 【発明の詳細な説明】

鉛を含まないはんだ 発明の契約上の起源 米国政府は、米国エネルギー省と、アイオワ州、アムスにあるアイオワ州立大学との間の契約番号第W-7405-ENG-82号に従って、本発明の権利を有し、本契約は、本特許を出願する権利をIowa州立大学研究財団に付与するものである。

発明の技術分野 本発明は、鉛(Pb)を含まないはんだ、はんだ継手及びはんだ付け方法に関する。

発明の背景技術 工業的用途における有害な鉛金属及びその合金の使用を置き換えようとする世界的傾向によって、鉛(Pb)を含まない新規のはんだ合金の開発に或る程度焦点が絞られてきた。鉛の有害性に加えて、安価なSn-Pb基はんだ及びPb基はんだを引き続いて広く使用することに関して別の問題がある。現在の鉛入りのはんだはせん断強度が不足し、しかも耐クリープ疲労性及び耐熱的・機械的疲労性が不足している。これらの諸性質を向上し、はんだ付け性を維持するはんだは、はんだ継手が何回もの熱サイクル、厳しい振動、及び最高150ないし170℃の持続した温度を受ける自動車産業及びその他の重工業の用途には必要である。“寿命”性能が今後期待される重要な用途において、はんだ継手の欠陥から重大な災害になることがある。

Sn-37%Pb(重量%)の優れた冶金学的濡れ、即ち“はんだ付け性”は、溶融はんだ/母材金属界面において極めて安定した金属間化合物の薄い層が瞬時に形成されることによって促進されると思われる。興味を引くのは、はんだの濡れを促進する界面の金属間化合物は、常に、Sn(Pbではない)を主成分とすることであり、例えば、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ はSn-37%Pbの溶融はんだとCuワイヤーとの間の界面で生成される。はんだ付け性を促進する際のPbの役割は殆ど知られていないが、その役割は、はんだ合金液体の表面張力を大幅に抑えると溶融はんだの広がりが大きくなる接触角を小さくし、更に表面積と相互作用をしてはんだ継手を形成する能力と関連があるようである。Sn-37%Pbの共晶凝固反応によっても、SnとPb相の極めて優れた混合物が生成し、この混合物は、むしろ弱い成分、即ちSn及び、特にPbからの異常な強度に加えて、ワイヤーや箔状プリフォームを作るのに優れた展性を発現する。従って、鉛を含まないはんだを開発するための有効な合金設計戦略は、冶金学的濡れを得るために合金の母材としてSnでスタートして、第2又は第3成分を加えて濡れを促進させるSn合金の溶融温度を下げることであり、そして強度と展性の最適なバランスをとるために、極めて改良された、共晶状の凝固ミクロ組織を生成する組成物を探索することである。

厳しい用途で使おうとする、Pbを含まないはんだ合金用のもう1つの追加の設計基準は、Sn-37%Pbのミクロ組織が粗大化しにくくなるような能力に大幅な改良をすることであり、それによって、熱的に周期に変わる高温環境でも強度を保ち、金属疲労をしにくくすることである。Sn-37%Pbはんだ継手の凝固したミクロ組織は、SnとPbの固溶体相の整然と間隔を置いて配置された共晶としてスタートしてもよいが、急速に粗大化してせん断強度が落ち、クリープ疲労及び熱的・機械的疲労に対する耐性が欠けるようになる。Pbを含まない新規のはんだは、金属間の第2相の形成を促進するような拡散を抑制して、Biのような微細に分散した第1次相の固溶体の硬化、即ち凝固の代わりにSnマトリックスを強化するミクロ組織設計技術を利用すべきである。提案すべきミクロ組織安定性のもう1つの局面は、濡れに効果のある機能を先ず行なう、Cu-Sn金属間相層の成長を抑えることである。残念ながら、余り過剰に金属間層が成長すると、はんだとCu母材の間の界面が疲労き裂成長の弱い通路となることである。本当のニーズは、Sn-Pbはんだ及びPb基はんだと同様な加工特性及び使用コストを持つが、向上した機械的特性及びミクロ組織の安定性を持つ、Pbを含まない新規のはんだを開発することである。

産業上考慮すべき重要な問題点は、既存の鉛を含むはんだと関連のあるはんだ付け装置や製造プロセスでの高価な投資である。この問題点によって、“新たに現れる”Pbを含まないはんだ代替物に可能な限り近い物を開発するという戦略が有利となる。電気配線やエレクトロニクスパッケージング業界では、183℃で溶融して広い周波数域の導電性継手用に広く使用されるSn-37%Pb(重量%)共晶はんだに対する代替物が必要である。Pbを含まない新規のはんだの融点又は液体相温度は、Sn-Pbはんだが、はんだ付け過程で実用的な量の過熱、一般的に25ないし30℃となるよう、市販のはんだリフロー炉、ウェーブ及び浴はんだ付け装置、及び手動のはんだ付けガンの調節範囲、一般的に最高約280℃、よりかなり低くなければならない。

Sn-37%Pbが広く使用される主な理由の1つは、Cu、銅、黄銅、及びステンレススチールのような

な広く使用されている金属にはんだ継手を形成する時に、優れた濡れ性及び溶融体の流動性、即ち“はんだ付け性”を示すことが特徴である。Sn-37%Pbのような共晶はんだ合金には、“お粥状”の溶融領域がないので、溶融し始めるとすぐにはんだ合金は最高の流動性に達する。Sn-37%Pbを用いて効果的にはんだ付けするには、通常は僅かの弱活性フラックスだけあれば表面の酸化物が取り除かれて、はんだの冶金学的濡れと、周囲の空気環境で接合形成が始まる。エレクトロニクス業界でCFC基洗浄剤を使用しないようにする大きい努力が、ポストリフロー洗浄を必要としない、更に遥かに弱活性のフラックスを使用する共通の思いに到った。従って、Pbを含まないいずれの新規はんだも、極く弱活性のフラックスと相性がよくなければならない。また、Pbを含まないいずれの新規のはんだも、空気酸化に対して敏感であってはならない。熱交換器業界、自動車及び産業用車両ラジエーターの供給ばかりでなく工場や住宅の気候調節装置、及び液体や気体のホース用の継手のような、その他の重工業用途のはんだ付けのニーズは、恐らく更に広く、しかも元素状Pbを更に大量に消費している。このようなPbの大量消費は、Sn-37%Pbはんだと比較してPb基はんだ、特に305℃と316℃の間で徐々に溶融するPb-5%Snが遥かに広く使用されるからである。Pb-5%Snはんだは、銅ラジエーターコアの最初の溶浸漬はんだ付け、及び黄銅や銅を含む或る種のヘッダー及びタンクの継目用に広く使用されている。Sn-37%Pbは、二次継目や仕上げ用にのみ使用される。これらの用途で重要なはんだ特性は、全般的な機械的耐久性、化学的安定性、及び熱伝導性である。特に、約120℃の温度での加圧サイクル過程で、Pb-5%Snはんだは耐食性及び疲労強度が劣ることは、Pbを含まないはんだの代替物が克服しなければならない重要な特性の欠陥事項である。はんだ合金インゴットやワイヤーのコストは、エレクトロニクスの場合よりも熱交換器製造の場合の方が遥かに重要な基準であり、超低コストのPb-5%Snはんだのいずれの代替物も、たとえ大幅に向上した諸特性を実証出来るとしても、多分にペースト又はプリフォーム箔として、トータルの製造コストに関して競合するには更に効率よく対応しなければならない。Pbを含まない三元共晶はんだ合金、即ちSn-4.7%Ag-1.7%Cu(重量%)は、1996年6月18日に発行された米国特許第5,527,628号に記載され、このはんだ合金は、217℃の融点及び極めて優れたはんだ付け性を発現する。一般的に、はんだリフロー条件のもとで冷却すると、このはんだ合金液体は、Sn(bct)マトリックスの中に分散したCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とAg<sub>3</sub>Sn金属間相の微細な共晶ミクロ組織として凝固し、このミクロ組織は、Sn-Pb共晶はんだのミクロ組織より著しく強い。Sn-Ag-Cu三元共晶は、以前の実験又は計算上の相図の研究では報告されたことがなく、最初の試験結果によりこの合金がPbを含まないはんだとして極めて有望であることが判っている。Sn-Ag-Cu共晶はんだの唯一の重大な欠陥は、はんだ/Cu母材界面で、特に高温のエージングで金属間層成長をしやすい傾向があることが判っており、この特徴は、実質的に全ての高含量Snの、Pbを含まないはんだに共通している。発明の開示 本発明は、はんだ付け性を低下することなくミクロ組織の高温安定性及び熱的・機械的疲労強度を高めるために、前述のSn-Ag-Cuの三元共晶の、Pbを含まないはんだ合金の改良、及び1種以上の低含量で低コストの合金添加物を含む前記合金の変形体に関する。或る実施態様では、約1重量%以下の合計量の第4又は第5添加元素添加物が、三元共晶の、Sn-4.7%Ag-1.7%Cu(重量%)を主成分とするSn-Ag-Cuはんだ合金ばかりでなく前記合金の変形体用に作られて、Ni、Fe及び同様な作用をする元素から実質的に成る群から選ばれる。添加元素(類)は、はんだ/母材界面の有益な改良剤(類)として作用する。特に、1種以上の添加元素を加えると、形態構造を著しく改良して、高温エージング条件のもとで金属間界面層の成長速度を抑え、はんだ付け性を低下することなくミクロ組織の高温安定性及び熱的・機械的疲労強度を高める。本発明は、また、基本の三元共晶合金、Sn-4.7%Ag-1.7%Cu(重量%)、及びその変形体のAg含量の減量の可能性も考えて、ミクロ組織の安定性、拡張したペースト領域(15℃未満のペースト領域を維持して)、高温性能及びはんだ付け性をさほど低下することなく、この合金のコストを下げる。これらの合金の銀の含量の改良された範囲は、約4.7重量%から約3.0重量%に減っている。好適なはんだミクロ組織を作るために、Ag含量を約0.5重量%の最小値にしたままでCuの含量は少なくして、凝固したままのはんだの本体の中で大きい金属間相の形成を促進させることなく、加える添加物に役割を持たせることが出来る。言い換えれば、はんだミクロ組織は、共晶合金でよく見かける微細で、均一なミクロ組織のままである。これを実現するには、Ag対Cuの比+X(式中、X=Ni、Fe及び同様な作用をする元素)は、Sn-Ag-Cu共晶の中のAg/Cu比とほぼ同じ程度でなければならない。

6

図面の簡単な説明 図1aは対照用三元共晶、Sn-4. 7%Ag-1. 7%Cuはんだ合金を使って作られたエージングされていないはんだ継手試料の500倍の顕微鏡写真であり、一方、図1bは下記のようにエージングされたはんだ継手の同様な顕微鏡写真である。

図2aは、本発明に従って、0. 15重量%のNiで改良された共晶はんだ合金を使って作られたエージングされていないはんだ継手試料の500倍の顕微鏡写真であり、一方図2bは、下記のようにエージングされたはんだ継手の同様な顕微鏡写真である。

図3aは、本発明に従って、0. 3重量%のFeで改良された共晶はんだ合金を使って作られたエージングされていないはんだ継手試料の500倍の顕微鏡写真であり、一方、図3bは、下記のようにエージングされたはんだ継手の同様な顕微鏡写真である。

図4aは、本発明に従って、0. 3重量%のNiで改良された共晶はんだ合金を使って作られたエージングされていないはんだ継手試料の500倍の顕微鏡写真であり、一方、図4bは、下記のようにエージングされたはんだ継手の同様な顕微鏡写真である。

図5aは、本発明に従って、共晶外基本組成物を含む、0. 3重量%のNiで改良された共晶はんだ合金を使って作られたエージングされていないはんだ継手試料の500倍の顕微鏡写真であり、一方、図5bは、下記のようにエージングしたはんだ継手の同様な顕微鏡写真である。

発明の詳細な説明 本発明の前述の改良されたはんだ合金は、例えば使用中に最高約170℃の温度で作業又は曝露が出来、しかも製造及び修理作業でSn-Pb共晶でPb基はんだから広く置換出来る新規のグループの、Pbを含まない健全なはんだを実現する。このはんだは、鉛、及び鉛の未精錬や精錬した製品を含まない。はんだ成分はAgを除いて低コストであり、全ての成分は豊富な埋蔵鉱量により広く入手が可能である。

本発明による改良型Sn-Ag-Cu三元共晶合金、及びその変形体は、1種以上の低含量で低コストの合金添加物を含み、はんだ付け性を低下することなくマイクロ組織の高温安定性及び熱的・機械的疲労強度を向上させる。特に、はんだ合金成分の約1重量%以下の合計量で、目的に沿った即ち意図的な第4、第5又はそれ以上の元素添加物は、三元共晶の、Sn-4. 7%Ag-1. 7%Cu(重量%)を主成分とする三元共晶Sn-Ag-Cuはんだ合金ばかりでなく、その変形体用にも作られる。この添加元素は、はんだ付け性を低下することなく、マイクロ組織の高温安定性及び熱的・機械的疲労強度を改良する方法で形態構造を有利に改良するおよび/または特に高温エージングからの金属間界面の成長を抑えることが出来る。Ni、Fe及び同様な作用をする元素から成る群から選ばれる。ニッケル及び鉄に加えて、この目的のため、別の同様な作用をする添加元素には、比較的高コストであり入手が不確実なため、比較的好ましくないコバルト(Co)が挙げられる。各添加元素は、少なくとも約0. 01重量%の量で単独で加えてもよく、はんだ合金組成物の約0. 5重量%を超えないのが好ましい。

1種以上の添加元素を加えると、はんだ付けされる母材又は部材が一般的にCuの場合、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の薄い層を一般的に含む凝固したままの金属間界面の形態構造が改良され、特に凝固したままの金属間界面の厚さが薄くなる。更に重要なことは、1種以上の添加元素を加えると、母材又は部材が一般的にCuである場合、形態構造が改良され、そして一般的にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とCu<sub>3</sub>SnのCu基の層を含む高温でエージングされた金属間界面の成長速度が抑えられる。本発明の出願者は、この点に関していずれの理論にも縛られようと望むものではなく、又は縛られようとは思わないけれども、形態構造の改良は、優先的な成長ファセット又は金属間界面の表面を壊し、その代わりファセットのない、平坦でない界面成長表面を作る作用をするメカニズムによって達成されるようである。本発明の出願者は、この点に関していずれの理論にも縛られようと望むものではなく、また縛られようとは思わないけれども、置換的な元素添加物により金属間相に発生する余分の歪のために、母材又は部材から、成長中の金属間界面へCuが拡散的に移動するのを抑制するように作用するメカニズムによって、成長の抑制が行なわれるようである。また、1種以上の添加元素を加えることによって、母材又は部材から、はんだ本体へのCuの拡散的移動が抑制されることは、はんだマイクロ組織の中の界面に近い金属間相、特にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の形成や過剰の成長を抑える役目をする。

本発明の改良されたはんだ合金は、融点より15℃を超えない、好ましくは5℃を超えない融点に対応する“ペースト状”液体-固体温度領域を含む約217℃の融点を示す。はんだリフロー方法を使うエレクトロニクスはんだの用途では、本発明のはんだの融点領域(液体プラス固体相)は三元共晶融点より僅か15℃しか高くない。特に、前記のはんだリフロー方法では、約230ないし250℃の温度まで配線盤を万遍なく加熱することが含まれる。前記のはんだリフロー方法で使用され

るはんだは、約15℃未満の限られた熔融範囲(即ち、液体-固体の“お粥状”ゾーン)を示すことが好ましい。

本発明の特定の改良されたSn-Ag-Cu-Xはんだ合金は、重量%で、約3.5ないし約7.7重量%のAg、約1.0ないし約4.0重量%のCu、合計量で約1重量%(重量%)以下の意図的に加えた1種以上のNi、Fe及び同様な作用をする添加元素、並びに実質的にSnである残部から実質的に成る。銀の含量が少なく、本発明の特定の改良されたSn-Ag-Cu-Xはんだ合金は、実質的に重量%で、約4.0ないし約3.0重量%のAg、約4.0ないし約0.5重量%のCu、合計量で約1重量%(重量%)以下の意図的に加えた1種以上のNi、Fe及び同様な作用をする添加元素、並びに実質的にSnである残部から実質的に成り、Snは、はんだ合金の少なくとも約89重量%のSnの量で含まれるのが好ましい。本発明の改良されたはんだ合金でのAg対Cuの比+X(式中、X=Ni、Fe及び同様な作用をする元素)は、Sn-Ag-Cu共晶でのAg/Cu比と同じ程度でなければならない;即ち概略的に、 $Ag/(Cu+X)=3/1$ である。

本発明の改良されたSn-Ag-Cu-Xはんだ合金は、米国特許第5 527 628号に記載されている方法で作ることが出来、この特許の教示内容は引用して本明細書に組み入れられている。はんだ合金は、はんだワイヤー状、シート状、箔状、塊状、粉末状、その他種々の形状で作り、使うことが出来る。本発明のはんだ粉末は、表面実装技術によって回路組立体で使用するためにエレクトロニクス用はんだペーストに組み入れることが出来る。本発明の全ての形状のはんだ用はんだフラックス配合物は、市販のフラックス製品又は特定の用途に開発されたフラックス製品から選ぶことが出来る。

本発明の改良されたはんだ合金の熔融挙動は、概ね5℃未満、そして確実なところ15℃未満のペースト状領域(液体+固体温度領域)を持つ共晶に近いはんだ合金の熔融挙動である。はんだ合金の熔融の開始は、約217℃で起こり、この温度は、Sn-4%Ag-1.7%Cu(重量%)の基本共晶合金の共晶熔融温度である。このような熔融温度は、多くの既存の部材や配線盤によって受け入れられ、そして慣用のリフロー炉、はんだごて、及びその他のはんだ熔融装置とも適合する筈である。

実質的に、凝固したままのはんだマイクロ組織は、はんだ付け作業での慣用の冷却速度(1ないし10℃/秒)で凝固する時にSnマトリックスの中に分散している、金属間相、 $Cu_6Sn_5$ 及び $Ag_3Sn$ の微細な共晶混合物である。前述の添加元素(類)の添加物は、添加元素の金属半径の分析によると、はんだマイクロ組織の中に存在するCu基金属間相の中に溶解する場合がある;即ち、本発明の出願者は、この点に関していずれの理論にも縛られようと望むものではなく、また縛られようとは思わないけれども、NiとFeは、金属半径がCu原子とは約3%以下の違いがある(表1を参照されたい)。このことは、Hume-Rotheryにより報告された予期される大きさ(5原子%)の固溶解度に対する約10%のずれという合金設計基準内に旨く入っている。

表1 元素 金属半径(オングストローム) 半径のずれ Cu 1.278 0(基準)

Fe 1.274 -0.3% Ni 1.246 -2.6% はんだ本体内部及び母材(例えば、Cu)/はんだ界面における添加元素は、形態構造を旨く改良し、そして高温エージング過程でCu基金属間の成長速度を抑える役目をする。形態構造の改良は、エージング後の本発明の界面形態構造はファセット型が減り、平坦でなく、しかも一様な成長表面となるはんだ/Cuはんだ界面では特に重要である。前記の界面は、大抵のSn基はんだの場合によく見られる規則的ファセット型界面よりも過かに引張応力に対してもせん断応力に対しても耐性がある。従って、一定の応力、即ちクリープ条件、又は周期的応力、即ち疲労条件のどちらかを負荷すると、本発明のはんだマイクロ組織は大幅に向上したクリープ耐性及び疲労耐性を発現する。

本発明のはんだを高温でエージングした金属間界面は、界面層の厚さを最小限に抑えて、はんだマイクロ組織の本体の界面に近い溶質減損ゾーンの程度を減らす穏やかな速度で成長する。溶質減損ゾーンは、強度が大幅に落ちた純粋なSnから実質的に成っている。これらの2つの特徴、即ち所与のエージング曝露に対する薄くなった金属間界面、及び減少した溶質減損ゾーンによって、前記のはんだ継手の耐クリープ破壊性及び耐疲労破壊性が向上する。

本発明のはんだ合金によって促進されと思われる金属間界面を通るCu拡散が最小に抑えられ、はんだマイクロ組織の界面の近くの金属間の大きい析出相が大幅に減る。エージング後の大抵のSn基はんだに、このような大きい鋭い縁部の金属間粒子、一般的に $Cu_6Sn_5$ があると、疲労き裂の核生成を促進することがある。前記の析出物の著しい減少、又は或る場合には消失によって、本発明のはんだ合金の大きくなった耐疲労性が更に増加する。

同じ様な温度で行なって等価な特性を得るために、そして同様に適当な成分で構成して前記の容

易な加工法を得るために、本発明の代りに使用出来る代替物は知られていない。

発明を実施するための最良の形態 次の実施例を示して、本発明の範囲を何等制約することなく本発明を更に説明する。

実施例：次の組成物の合金(重量%で)：99.7% (Sn-4.7%Ag-1.7%Cu)+0.3%Ni 99.85% (Sn-4.7%Ag-1.7%Cu)+0.15%Ni 99.7% (Sn-4.7%Ag-1.7%Cu)+0.3%Fe 99.7% (Sn-3.6%Ag-1.0%Cu)+0.3%Niを作り、次の試験に使用した：示差熱分析(DTA)を行ない、はんだの溶融挙動(固相線温度及び液相線温度)を測定した。RMA(弱活性ロジン)フラックス(ニュージャーシー州、ジャーシー市のアルファメタルス製のアルファ611フラックス)を使って、はんだ継手試料(液滴物)を溶融し、Cu母材(即ち、はんだ付けされる部材)上で凝固させた後、真空ポンプ用シリコンオイル(Dow 200)の中で急冷させると、工業用はんだ付け作業(はんだごてを用いたペストリフロー及び手加工はんだ付け)では、一般的な5ないし10℃/秒の一定の冷却速度なので、均一で凝固したままのマイクロ組織が得られた。各試料の凝固したままのマイクロ組織を検査して、前述の共晶マイクロ組織及び母材／はんだ界面の形態構造に似ていることを確認した。

例えば、はんだ継手を長時間、170℃に曝露し続けることによって、厳しい温度での曝露をシミュレーションするために、170℃の空気雰囲気炉で約2時間、はんだ継手試料をアニーリング(エージング)した。米国特許第5 527 628号の前述の非改良型Sn-Ag-Cuの共晶合金の対照試料を、直接比較するために加えた。

各試料のエージング済みのマイクロ組織を検査して、界面のエージング特性の改良、及び界面近くのはんだのマイクロ組織の特徴を確認した。

図1aは、前述の対照用三元共晶、Sn-4.7%Ag-1.7%Cuのはんだ合金(重量%)を使って作られたエージングされていないはんだ継手試料の顕微鏡写真であり、一方、図1bは、前述のようにエージングされた図1aのはんだ継手の同様な顕微鏡写真である。このはんだ試料は、本発明によって作られ、後記で考察するはんだ継手試料の比較に使う。

図2aは、本発明に従って、0.15重量%のNiで改良された共晶はんだ合金を使って作られたエージングされていないはんだ継手試料の顕微鏡写真であり、一方、図2bは、前述のようにエージングされたはんだ継手試料の同様な顕微鏡写真である。

図3a(エージングされていないはんだ継手)と図3b(エージングされたはんだ継手)は、本発明に従って、0.3重量%のFeで改良された共晶はんだ合金継手の同様な顕微鏡写真である。

図4a(エージングされていないはんだ継手)と図4b(エージングされたはんだ継手)は、本発明に従って、0.3重量%のNiで改良された共晶はんだ合金継手の同様な顕微鏡写真である。

図5a(エージングされていないはんだ継手)と図5b(エージングされたはんだ継手)は、本発明に従って、共晶(Sn-3.6%Ag-1.0%Cu)外の基本組成物を含む、0.3重量%のNiで改良された共晶はんだ合金継手試料の同様な顕微鏡写真である。

図2～5の継手試料は、実施例の項で既に説明した組成物に対応するはんだ組成物を含んでいた。

図1～5で最も厚い、凝固したままの(エージングされていない)Cu基金属間界面層 $L_0$ は、対照用はんだ継手試料のマイクロ組織の中で観察された。同様に、エージングされた最も厚い金属間界面層 $L_0$ は、エージングされた対照用はんだ継手試料のマイクロ組織の中で観察された。図1～5では、エージングされていない界面層 $L_0$ は $Cu_6Sn_5$ のようであり、一方、エージングされた界面層 $L_0$ は、 $Cu_6Sn_5$ (図1b～5bでは、層の領域がはんだ本体の中に延びている白みがあったグレー相層)、及び $Cu_3Sn$ (図1b～5bでは、Cu母材近くの比較的暗いグレー相層)のようであった。図1～5では、金属間界面層 $L$ 近くの黒い線(類)又は線分は、研磨とエッチングを施した加工物である(単数)／(複数)。

検査した全てのはんだ継手試料では、エージングされたはんだ継手のマイクロ組織の中にあるエージングされた界面層 $L_0$ と比較して、エージングされていない継手のマイクロ組織は、金属間界面層 $L_0$ が薄かった。

図2b～5bを図1bと比較すると、本発明に従って作られたはんだ継手試料のエージングされた金属間界面層( $Cu_6Sn_5$ 及び $Cu_3Sn$ )では、はんだ本体へ延びる成長表面又は領域のファセット型が大幅に減り、平で角張っていて、このような大幅な減り方によってはんだ継手のマイクロ組織の高温安定性、及び熱的-機械的疲労強度が向上することは明かである。図2b～5bの本発明のはんだ



9

だ継手試料では、金属間界面層は、更にファセット型が少なくなり、更に平に成長した界面表面又は形態構造が認められた。更に、測定したDTAの固相線温度及び液相線温度( $T_1$ も $T_2$ も℃単位で)及び濡れ角度の平均値及び範囲(度)によって評価されるはんだ付け性を実質的に低下させることなく、このような有益な界面の特徴が実現された。例えば、図2～5では、測定したDTAの固相線温度と液相線温度ばかりでなく、濡れ角度の平均値及び濡れ角度の範囲も、対照試料の継手で測定した同様なデータとの比較で明らかになる。図1の対照試料の場合、 $T_{el}$ は約216. 8℃であり、濡れ角度平均値は約35. 25度で、濡れ角度範囲は約34～37度であった。図2の0. 15%のNiで改良されたはんだ合金の場合、 $T_g$ と $T_l$ は対照三元共晶試料の各温度とほぼ同じであり、濡れ角度平均値は約30. 0度で、濡れ角度範囲は約28～34度であった。図3の0. 3%のFeで改良されたはんだ合金の場合、 $T_g$ と $T_l$ は対照三元共晶試料の各温度とほぼ同じであり、濡れ角度平均値は約36. 5度で、濡れ角度範囲は約27～45度であった。図4の0. 3%のNiで改良されたはんだ合金の場合、 $T_g$ と $T_l$ は対照三元共晶試料の各温度とほぼ同じであり、濡れ角度平均値は約23. 75度で、濡れ角度範囲は約17～27度であった。図5の0. 3%のNiで改良されたはんだ合金の場合、 $T_g$ と $T_l$ は対照三元共晶試料の各温度とほぼ同じであり、濡れ角度平均値は約30. 0度で、濡れ角度範囲は約29～32度であった。本発明の特定の実施態様によって本発明を説明してきたが、その実施態様に限定されることなく、むしろ次の請求の範囲で以後説明する範囲にのみ限定される。

図面

【図1A】

【図1A】

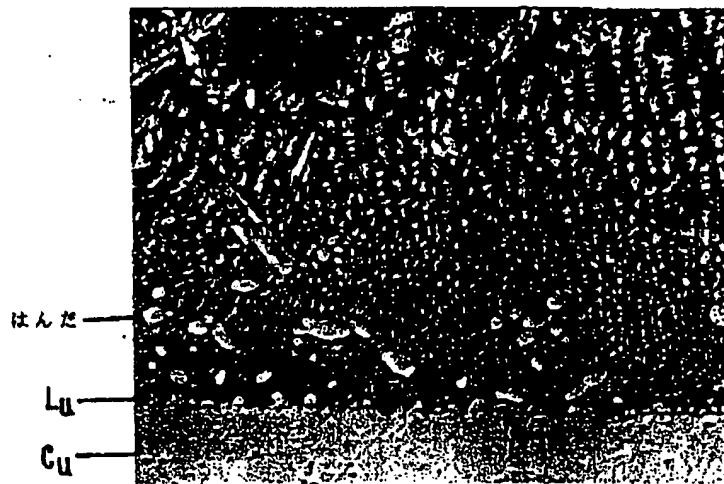
Sn-4.7Ag-1.7Cu

対照試料

DTA  $T_i = 216.8^\circ\text{C}$

濡れ角度平均値 =  $35.25^\circ$

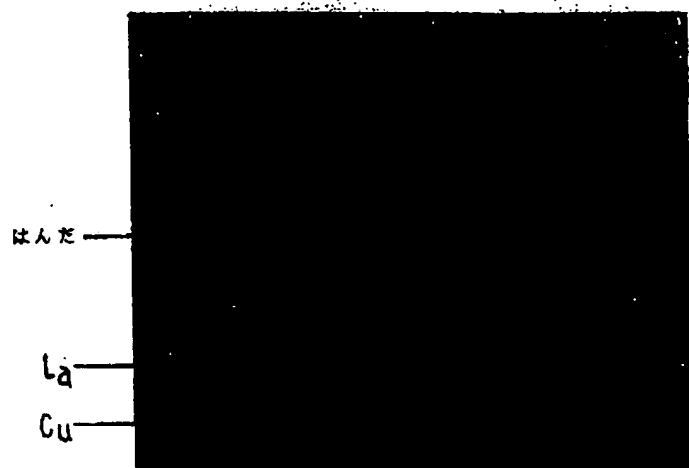
濡れ角度範囲 =  $34-37^\circ$



エージングしていないマイクロ組織

【図1】

【図1B】



エージングしたマイクロ組織

【図2】

【図2A】

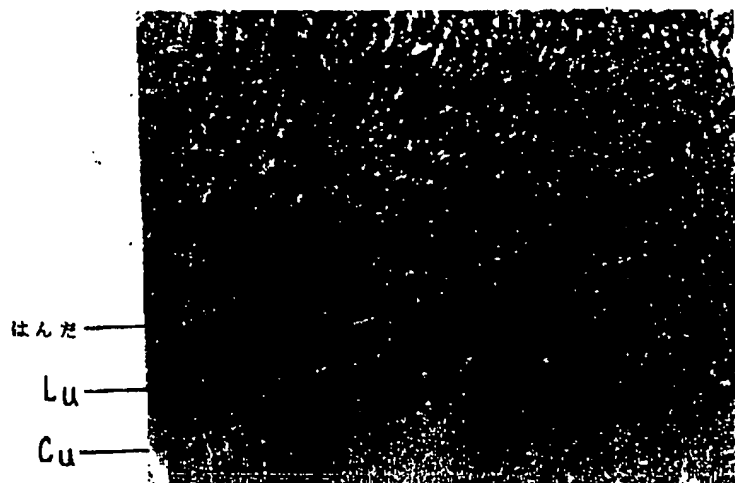
99.85(Sn-4.7Ag-1.7Cu) + 0.15Ni

DTA  $T_s \approx$  Sn-4.7Ag-1.7Cu と略同じ

濡れ角度平均値  $\approx 30.0^\circ$

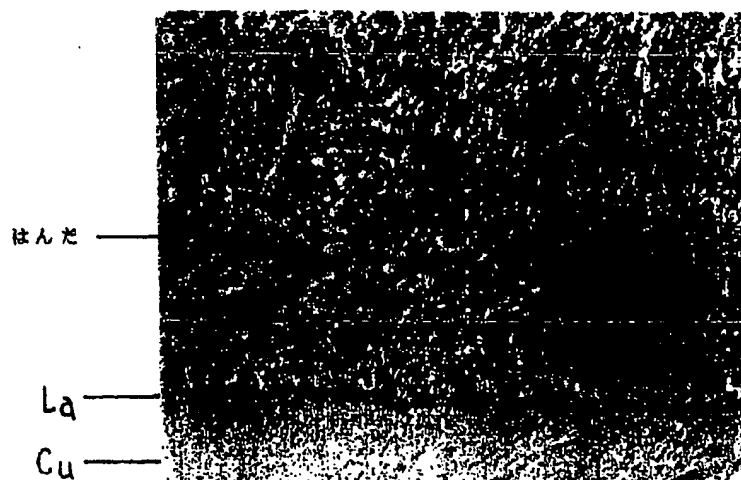
DTA  $T_i \approx$  Sn-4.7Ag-1.7Cu と略同じ

濡れ角度範囲 = 28-34°



エージングしていないマイクロ組織

【図2B】

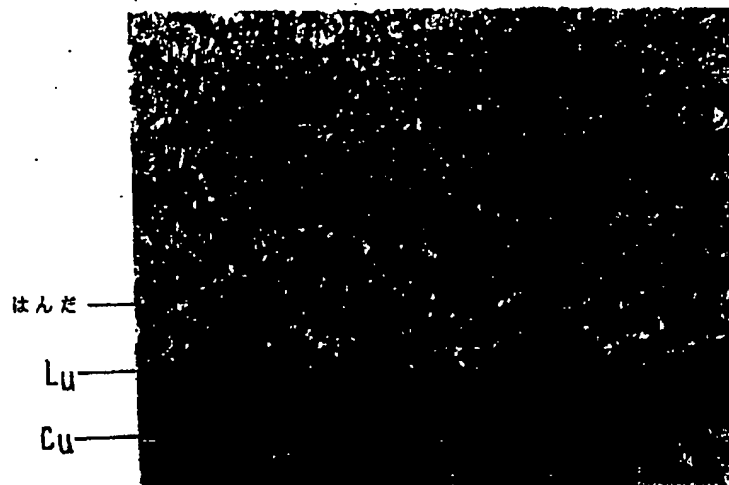


エージングしたマイクロ組織

【図3】

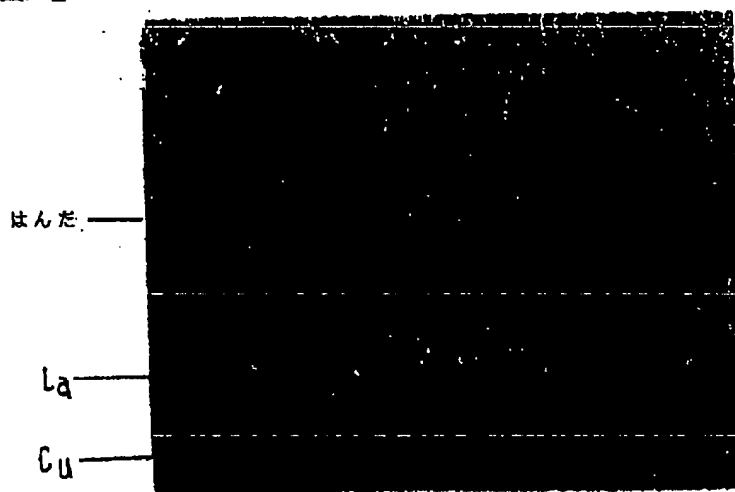
【図3A】

13

 $99.7(\text{Sn}-4.7\text{Ag}-1.7\text{Cu}) + 0.3\text{Fe}$ DTA  $T_s \approx \text{Sn}-4.7\text{Ag}-1.7\text{Cu}$  と略同じ濡れ角度平均値  $\approx 36.5^\circ$ DTA  $T_i \approx \text{Sn}-4.7\text{Ag}-1.7\text{Cu}$  と略同じ濡れ角度範囲 =  $27-45^\circ$ 

エージングしていないマイクロ組織

【図3B】



エージングしたマイクロ組織

【図4】

【図4A】

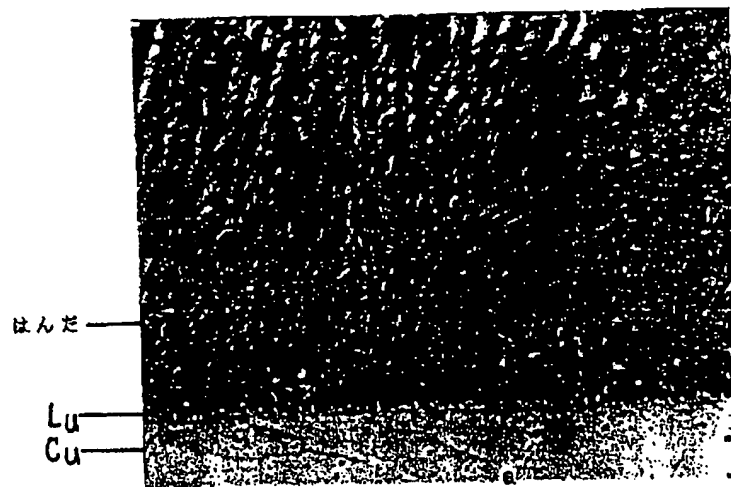
99.7(Sn-4.7Ag-1.7Cu) + 0.3Ni

DTA  $T_s \approx 216.8^\circ\text{C}$

濡れ角度平均値  $\approx 23.75^\circ$

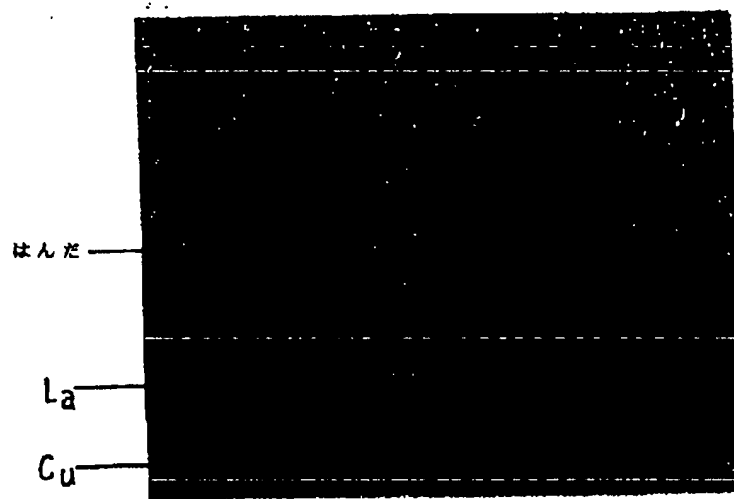
DTA  $T_i \approx 219.0^\circ\text{C}$

濡れ角度範囲 = 17-27°



エージングしていないマイクロ組織

【図4B】



エージングしたマイクロ組織

【図5】

【図5A】

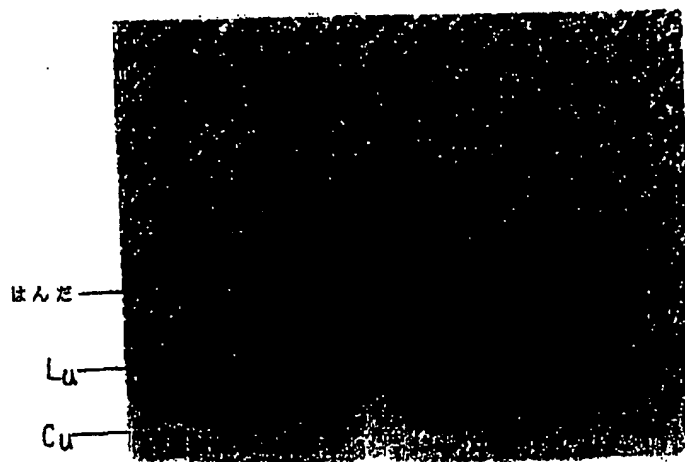
99.7(Sn-3.6Ag-1.0Cu) + 0.3Ni

DTA  $T_0 = 217.2^\circ\text{C}$

濡れ角度平均値  $\approx 30.0^\circ$

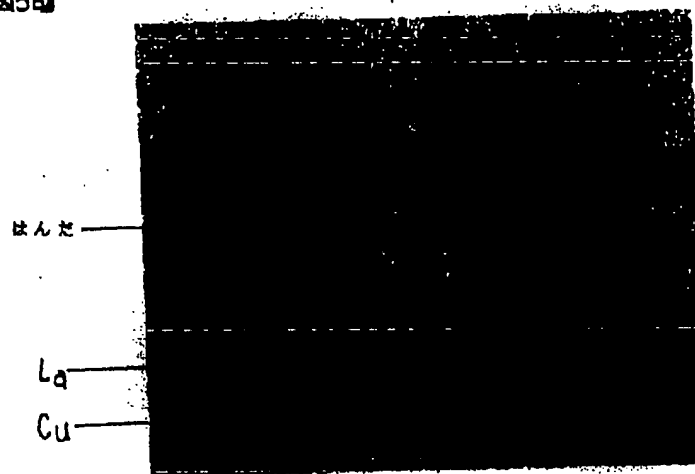
DTA  $T_1 = 219.2^\circ\text{C}$

濡れ角度範囲 =  $29-32^\circ$



エージングしていないマイクロ組織

【図5B】



エージングしたマイクロ組織